

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 166**

51 Int. Cl.:

C04B 2/10 (2006.01)

C04B 22/00 (2006.01)

C04B 28/18 (2006.01)

C04B 111/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2012 PCT/FR2012/052886**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2013 WO13132163**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2012 E 12816713 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 2822910**

54 Título: **Ladrillo de construcción que comprende un material poroso cuya microestructura está controlada por la adición de un agente de germinación durante su proceso de elaboración**

30 Prioridad:

05.03.2012 FR 1251990

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.12.2017

73 Titular/es:

**L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS
GEORGES CLAUDE (100.0%)
75 quai d'Orsay
75007 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**DEL-GALLO, PASCAL;
RICHET, NICOLAS y
GOUDALLE, SÉBASTIEN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 648 166 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Ladrillo de construcción que comprende un material poroso cuya microestructura está controlada por la adición de un agente de germinación durante su proceso de elaboración

La presente invención tiene como objeto un nuevo ladrillo de construcción de elevado poder aislante.

5 Los ladrillos de terracota, denominados "monomuro", o de cemento, denominados "bloques", con estructura alveolar, se utilizan ampliamente para la construcción de paredes, de suelos, de tabiques u otros elementos de edificios.

10 Los alvéolos de estos ladrillos que habitualmente están vacíos, de tamaños variables y de formas diferentes, sirven para aumentar el aislamiento térmico. Los espacios libres de estos alvéolos deben ser, sin embargo, de un tamaño suficientemente reducido para limitar la convección térmica y sus paredes de un espesor suficientemente bajo para limitar el efecto de conducción, manteniendo al mismo tiempo una resistencia mecánica mínima. La resistencia térmica inducida por el espacio vacío de estos alvéolos, sin embargo, está limitada por el efecto de convección del aire en su interior. Puede limitarse entonces este efecto produciendo ladrillos que tengan un mayor número de alvéolos de tamaño reducido, no obstante, la producción de tales ladrillos denominados "monomuro" es más compleja y el beneficio resultante se ve anulado a menudo por el aumento del efecto de conducción debido a la multiplicación de las paredes de dichos alvéolos.

15 La solicitud de patente francesa publicada con el número 2 521 197 A1, describe ladrillos de terracota con alvéolos rellenos "de un material celular de elevado poder de aislamiento térmico", como "una espuma de poliuretano, una espuma de poliestireno, o cualquier otro material fibroso (lana de vidrio o de roca) o dividido (aglomerado de corcho)". Sin embargo estos materiales, según el caso:

- 20 (i) son inflamables y/o emiten gases tóxicos en caso de incendio,
- (ii) son compuestos potencialmente peligrosos, ya que son clasificables a largo plazo en la categoría de las FCR (Fibras Cerámicas Refractarias) que necesitan condiciones específicas de colocación después de la gestión de residuos,
- (iii) pierden las propiedades de aislamiento con el tiempo (compactación del relleno),
- 25 (iv) o presentan varias de las desventajas indicadas anteriormente.

Además, en algunos casos, el relleno de los ladrillos se realiza *in situ* durante la construcción, lo que supone una limitación adicional y necesita mano de obra adicional.

30 El documento FR 2 876 400 describe la utilización de ladrillos huecos rellenos "con un material aislante a base de producto poroso a granel". El material para el relleno es a base de perlita expandida o de vermiculita expandida en la que se utiliza almidón como espesante. Esta solicitud de patente menciona igualmente la utilización de otros componentes como la sílice coloidal utilizada como agente adhesivo, agentes hidrófobos, o plástico dispersado. El inconveniente de esta solución reside en la baja resistencia mecánica de los aglomerados, que podrían deteriorarse durante el transporte y el montaje de los elementos. Además, la estructura tiene un bajo poder cohesivo que induce, en particular, riesgos de pérdida de material durante la perforación y el corte de las paredes. La compactación de los granos con el paso de los años supone la disminución no controlable del poder aislante.

35 El documento FR 2 927 623 describe elementos de construcción de tipo ladrillo de terracota, rellenos de una espuma de cal. Este material poroso está constituido por una mezcla cal-cemento, de 65% a 90% en masa, con relación a la masa de material seco total, de fibras, de cargas minerales, de un endurecedor y de un agente espumante. El principio es el de atrapar la cal con un agente espumante para crear burbujas de aire, confinarlas durante de la reacción y tener así una estructura porosa. El inconveniente de esta solución reside en la necesidad de utilizar productos químicos de síntesis para ayudar a que la cal endurezca en forma de un material poroso. Entre estos productos se pueden citar los agentes espumantes, los gelificantes, los aceleradores del fraguado, los endurecedores. Es difícil para este proceso controlar la microestructura de un material como este después de la síntesis, en particular el tamaño y la distribución de los poros, la porosidad total y el tipo de apilamiento. Una estructura de este tipo tiene una resistencia mecánica baja, que limita la reducción potencial del número o del espesor de las paredes del ladrillo de terracota y entraña riesgos de degradación del material poroso durante la colocación de los elementos de construcción. Cabe señalar también la presencia de compuestos orgánicos (endurecedor, agente espumante, ...) en el proceso que pueden aumentar el riesgo de resistencia al fuego y la toxicidad de los humos emitidos.

40 Desde entonces, un problema que ha surgido es el de proporcionar un ladrillo de construcción que no presente los inconvenientes mencionados anteriormente; en particular, un ladrillo que presente una buena resistencia mecánica, es decir, superior a 10 kg/cm², y un carácter aislante muy fuerte, es decir, inferior a 0,100 W/mK, preferentemente a 0,05 W/mK.

ES 2 648 166 T3

Una solución de la invención es un ladrillo de construcción con estructura alveolar que comprende un material poroso, obteniéndose dicho material poroso por un proceso que comprende las siguientes etapas sucesivas:

- 5 - una etapa a) de síntesis de cal viva, por calcinación a una temperatura superior o igual a 800°C, de losetas de piedra caliza de tamaño medio, comprendido entre 1 mm y 15 mm, que tienen una pureza de al menos 90% en peso y una porosidad abierta de superior a 0% a inferior o igual a 25%, para obtener partículas de cal viva;
- una etapa b) de mezcla de dicha cal viva obtenida en la etapa a), de agua y de sílice, a una razón molar CaO/SiO₂ comprendida entre 0,5 y 3, para obtener una pasta de dichos constituyentes;
- una etapa c) de introducción de un agente de germinación en la pasta preparada en la etapa b);
- 10 - una etapa d) de síntesis hidrotérmica por calentamiento de dicha pasta procedente de la etapa c) bajo una presión de vapor de agua saturante comprendida entre 2·10⁵ Pa y 20·10⁵ Pa y a una temperatura comprendida entre 130°C y 200°C durante una duración comprendida entre 15 horas y 30 horas, para obtener una masa cerámica, y
- una etapa e) de secado de dicha masa cerámica obtenida en la etapa d) a una temperatura comprendida entre 100°C y 400°C durante una duración comprendida entre 5 y 24 horas,

estando el agente de germinación seleccionado entre:

- 15 - cal y/o sílice en forma nanométrica y de suspensión coloidal, o
- una suspensión coloidal de una de las siguientes fases cristalinas: Girolita, Tobermorita, Xonotlita, Foshagita, Jennita, Afwillita, Hillebrandita, o una mezcla de una o varias de estas fases cristalinas, o
- un polvo o una suspensión de óxido de magnesio, de aluminio, de bario, de hierro, de sodio, de titanio o de una zeolita.

20 La síntesis hidrotérmica del material en medio homogéneo se realiza, en general, por nucleación homogénea (formación de agente de germinación) y crecimiento (engrosamiento de los agentes de germinación). Es decir, que las especies se difunden, en general, en fase líquida para formar los núcleos (aglomerado de varias centenas de átomos) que entonces crecerán para formar los granos del material final.

25 Para crecer, los núcleos deben alcanzar un diámetro crítico que depende del material y de las condiciones de síntesis. Si no, se disuelven y proporcionan el material para formar nuevos núcleos. La etapa de nucleación es pues un equilibrio entre los núcleos que alcanzan el tamaño crítico y crecen y aquellos que se disuelven.

30 La síntesis hidrotérmica en medio heterogéneo permite controlar la etapa de nucleación introduciendo en la disolución agentes de germinación sólidos que tengan ya el tamaño crítico. Esto permite concentrarse sobre la etapa de crecimiento de estos agentes de germinación y acelerar la cinética de síntesis. Los agentes de germinación son, en general, granos del material que se va a obtener, pero pueden ser, igualmente, impurezas o la superficie del reactor. La naturaleza de los agentes de germinación introducidos puede favorecer una forma cristalina del material sintetizado y tener un impacto sobre la microestructura del material o de los granos.

35 La introducción de agente de germinación permite el control y la síntesis de microestructuras silico-calizas porosas aislantes particulares. La introducción de agente de germinación puede tener varias acciones simultáneas o no: acelerar la cinética de cristalización, mejorar la homogeneidad de las microestructuras, favorecer el crecimiento de una microestructura particular.

De hecho, el ladrillo de construcción, según la invención, permite la obtención de una microestructura resistente mecánicamente entre 10 y 40 kg/cm² mientras que tiene una porosidad cuya distribución del diámetro poroso está centrada entre 0,01 y 0,5 μm.

40 El material poroso utilizado en los ladrillos según la invención es totalmente mineral y está elaborado sin adición de productos químicos orgánicos, siendo parte, en este sentido, de un enfoque de desarrollo sostenible. Estas propiedades no se alteran con el tiempo por los fenómenos de compactación como consecuencia del apilamiento de varios ladrillos durante de la construcción de pared.

45 Desde un punto de vista económico, la síntesis hidrotérmica necesita instalaciones cuyo coste sea proporcional a la temperatura (y, por lo tanto, a la presión) de trabajo prevista. Nuestra invención permite obtener, mediante la utilización de un agente de germinación, una microestructura a una temperatura y/o presión de trabajo inferior a la presión o temperatura que habría sido necesario alcanzar sin la utilización del agente de germinación, o disminuir de manera considerable el tiempo de síntesis hidrotérmica a una temperatura y presión dadas (por ejemplo, a 150°C y a 4 bar, la adición de agentes de germinación permitirá reducir el tiempo de síntesis en un factor de 2, es decir, 20-24 h en lugar de 40 h). Así, el coste operativo global del proceso se reduce necesariamente, asegurando al mismo tiempo la obtención de un producto con las propiedades requeridas y homogéneas.

50 Según el caso, el ladrillo según la invención presenta una o varias de las siguientes características:

- el proceso de obtención comprende una etapa c1) durante la cual todos o parte de los alvéolos de al menos un ladrillo de construcción con estructura alveolar están parcial o completamente rellenos con dicha pasta preparada en la etapa c), y por que dicho ladrillo de construcción con estructura alveolar que haya experimentado dicha etapa c1), se somete entonces a las etapas d) y e);
- 5 - dicho ladrillo de construcción se moja previamente con agua antes de la implementación de la etapa c1), esta etapa permite la obturación de la porosidad abierta y evita así, durante de la introducción de la pasta, que el agua contenida en esta última no se absorba por capilaridad;
- todos los alvéolos de dicho ladrillo de construcción con estructura alveolar, están rellenos al menos en un 50% de su volumen interno con dicha pasta preparada en la etapa c);
- 10 - en la etapa c) se introduce de 0,01 a 10% en masa de agente de germinación en la pasta preparada en la etapa b), preferiblemente entre 1% y 5% en masa. Se incluyen los agentes de germinación además de las masas respectivas de los dos constituyentes (cal, sílice), bien sustituyendo parcialmente el equivalente másico de uno o de los dos constituyentes de base, o bien sustituyendo totalmente el equivalente másico de uno de los dos constituyentes de base (cal, sílice).
- 15 - el agente de germinación se selecciona entre la cal y/o la sílice en forma nanométrica y de suspensión coloidal; en este caso, la disolución de las especies y su recombinación en un núcleo de germinación está favorecida cinéticamente por un efecto granulométrico;
- el agente de germinación es una suspensión coloidal de una de las siguientes fases cristalinas: Girolita, Tobermorita, Xonotlita, Foshagita, Jennita, Afwillita, Hillebrandita, o una mezcla de una o varias de estas fases
20 cristalinas; en este caso, los núcleos de germinación son de la misma composición química que los cristales que crecen sobre ellos: se habla de germinación homogénea;
- el agente de germinación es un polvo o una suspensión de óxido de magnesio, de aluminio, de bario, de hierro, de sodio, de titanio o de una zeolita; en este caso, la germinación se inicia por la adición de un componente de naturaleza química distinto del sintetizado; se habla de germinación heterogénea, la estructura cristalina
25 resultante del crecimiento a partir de núcleos de germinación heterogéneos puede ser modificada por la estructura cristalina del núcleo de germinación;
- dicho ladrillo de construcción con estructura alveolar es un ladrillo de terracota;
- la etapa de secado se realiza preferiblemente a una temperatura comprendida entre 150°C y 400°C, durante una duración comprendida entre 10 y 24 horas.
- 30 En el proceso de obtención del material poroso tal como el definido anteriormente, las losetas de piedra caliza utilizadas en la etapa a) son de tamaño medio comprendido entre 0,1 mm y 15 mm, preferiblemente comprendido entre 1 mm y 12 mm. Se ha determinado que estos valores les permitirían ser calcinadas completamente en condiciones relativamente sencillas y obtener, después de la calcinación, una cal viva de granulometría comprendida entre 0,1 mm y 15 mm, garantizando a esta una buena reactividad durante la adición de agua en la implementación
35 de la segunda etapa del proceso (reactividad medida conforme a la norma NF EN 459-2), sin riesgo excesivo de hidratación y/o carbonatación que pudiera resultar del modo de almacenamiento de la cal después de la calcinación y que, finalmente, pudiera afectar a la calidad de la estructura porosa silico-caliza.
- Las losetas de piedra caliza utilizadas en la etapa a) del proceso tal como el definido anteriormente pueden obtenerse por trituración de bloques de piedra caliza de dimensiones más grandes y posterior tamizado.
- 40 Tienen una pureza (contenido de CaCO₃ con relación al peso total de piedra caliza) de al menos 90% en peso y preferiblemente de al menos 95% en peso, incluso de al menos 97% en peso, que limita la presencia de impurezas susceptibles de afectar a la síntesis hidrotérmica a partir de los precursores de las estructuras cristalinas descritas anteriormente.
- La piedra caliza utilizada según el proceso de obtención del material poroso tal como el definido anteriormente contiene pues, preferiblemente, menos de 6% en peso de carbonato de magnesio y de sílice y menos de 1% en peso de aluminio, de óxido de hierro, de óxido de manganeso, de otros óxidos, en particular de potasio, sodio, titanio y de impurezas tales como azufre o fósforo.
- Finalmente, la porosidad abierta de la piedra caliza, medida por porosimetría de mercurio, es de superior a 0% a inferior o igual a 25% y preferiblemente está comprendida entre 5 y 25%, de manera que el dióxido de carbono puede escapar fácilmente durante la formación de la cal durante el transcurso de la reacción química:
50



y que la cal viva formada no se densifique durante esta reacción; y pueda absorber fácilmente el agua para formar la lechada de cal muy rápidamente, en concreto, en menos de diez minutos, preferentemente en menos de 5 minutos durante la implementación de la etapa b) del proceso tal como el definido anteriormente.

5 Durante la implementación de la etapa a) del proceso de obtención del material poroso tal como el definido anteriormente, se ha observado, en particular, que para un tiempo de permanencia fijado a dos horas, la temperatura no debe ser inferior a 800°C ni superior a 1100°C. Además, en el caso donde la temperatura de calcinación está fijada a 1100°C, el tiempo de permanencia no deberá ser sustancialmente superior a una hora. Se entiende pues que el experto en la materia podrá ajustar la temperatura y la duración de la cocción de la piedra caliza en una cierta medida, siempre que la temperatura sea superior a 850°C durante al menos una hora. De hecho, puede ser necesario un ajuste en función del tipo particular de horno, de la cantidad de piedra caliza tratada y de la disposición (tal como el espesor de las capas) del producto en el horno. Se prefiere una temperatura de aproximadamente 900°C durante aproximadamente tres horas. A esta temperatura, de hecho, se ha observado que la cinética de sinterización era relativamente lenta y que el tiempo de permanencia solo representaba un pequeño impacto sobre la reactividad. La cocción a esta temperatura permite, pues, ajustar la duración de calcinación a las restricciones industriales.

10 La etapa a) del proceso de obtención del material poroso tal como el definido anteriormente permite obtener así una cal viva que tenga una reactividad satisfactoria y apta para formar, después de la síntesis hidrotérmica, la fase cristalina buscada. Preferiblemente, la cal viva obtenida presenta un contenido total de agua y dióxido de carbono inferior a 2% en peso.

15 En la etapa b) del proceso de obtención del material poroso tal como el definido anteriormente, la cal viva obtenida al final de la etapa a) se mezcla con la sílice. Esta puede ser amorfa o cristalina; comprende al menos 90% en masa de SiO₂; contiene preferiblemente al menos 90% en masa de partículas de tamaño medio inferiores a 100 μm, de manera que su reactividad con la cal sea lo más grande posible. Las sílices de este tipo habitualmente están disponibles en el mercado.

20 La cal y la sílice se mezclan, más particularmente, la una con la otra a una razón molar CaO:SiO₂ comprendida entre 0,5 y 1,5. Puede comprender también, en forma de trazas, fases binarias CaO-SiO₂, principalmente fases silico-calizas de tipo Si_xCa_yO_z(OH)_w, i(H₂O). Además, la razón másica agua/precursores sólidos (cal + sílice) es más particularmente superior o igual a 3 e inferior o igual a 10.

25 En este enfoque no se añade ningún compuesto orgánico (tensioactivo, dispersante, antiespumante, espesante, ...) en la formulación.

30 Durante la etapa d) del proceso de obtención del material poroso tal como el definido anteriormente, la pasta procedente de la etapa c) se calienta durante una duración comprendida generalmente entre 1 h a 40 h. Según un aspecto particular del proceso tal como el definido anteriormente, en su etapa d), la temperatura de reacción es superior o igual a 130°C y, más particularmente, inferior o igual a 160°C. Según otro aspecto particular, la etapa d) del proceso tal como el definido anteriormente se implementa a una presión de vapor saturante inferior o igual a 10x10⁵ Pa (10 bar) preferentemente inferior o igual a 5x10⁵ Pa (5 bar).

35 Durante la etapa e) del proceso tal como el definido anteriormente, la duración del secado está comprendida entre 5 horas y 24 horas y, generalmente, se realiza a presión atmosférica. Esta etapa tiene como función, más particularmente, no solamente evacuar el agua residual, sino también conferir finalmente a la masa tratada una estructura cristalina. La implementación de esta etapa se realiza en un horno tradicional eléctrico o a gas; puede ser igual o no que el utilizado para la etapa d). Según un aspecto particular del proceso tal como el definido anteriormente, en su etapa e), la temperatura de secado es superior o igual a 100°C e inferior o igual a 250°C.

40 La presente invención se describirá ahora de manera más detallada con ayuda de los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Demostración del impacto de un agente de germinación homogéneo sobre la microestructura después de la síntesis hidrotérmica y el secado

45 Se han realizado dos mezclas, la primera, denominada formulación 1, se ha realizado en las proporciones másicas siguientes:

Agua (% en masa)	78%
Cal (% en masa)	10,7%
Sílice (% en masa)	11,3%

Tabla 1: composición de la formulación 1

La segunda mezcla, denominada formulación 2, se ha hecho sustituyendo una parte de la sílice anteriormente utilizada en forma de polvo por sílice coloidal (Sigma Aldrich Ludox® SM30). Siendo la sílice coloidal, en este caso, el agente de germinación (cf. tabla 2).

Agua (% en masa)	78%
Cal (% en masa)	10,7%
Sílice (% en masa)	10,6%
Agente de germinación (% en masa)	0,7%

Tabla 2: composición de la formulación 2

Estas dos mezclas se amasan durante 40 min a 600 rpm y después se ponen en un autoclave a 196°C durante 30 horas. Después de este ciclo de síntesis hidrotérmica, el agua aún presente en el sistema se elimina en un recinto a presión atmosférica bajo aire seco a 200°C. A la vista del diagrama de fases presentado en la Figura 1 y, teniendo en cuenta nuestra razón atómica Ca/Si, debemos sintetizar según nuestro protocolo de la Tobermorita y la Xonotlita.

Con el fin de conocer la naturaleza de las fases cristalinas, se ha realizado un análisis por difracción de rayos X. En la Figura 2 se muestra la superposición de los difractogramas. Está claro que la fase cristalina mayoritaria no es la misma en la masa porosa resultante de la formulación 1 que la resultante de la formulación 2. Este resultado se confirma por un análisis semi-cuantitativo de las fases presentes (cf. Tabla 3).

	Tobermorita (% en volumen)	Xonotlita (% en volumen)	Otras fases $\text{Ca}_x\text{Si}_y\text{O}_z$
Mezcla 1	80%	10%	10%
Mezcla 2	2%	94%	4%

Tabla 3: valores cuantitativos de las fases cristalinas sintetizadas

Se sabe y admite que la Tobermorita es una fase cristalina que evolucionará termodinámicamente hacia una transformación en Xonotlita si las condiciones de síntesis lo permiten (P, T, tiempo). Así que la introducción de sílice coloidal desempeña el papel de agente de germinación bajando la barrera energética de la formación de núcleos de germinación de tamaño crítico mediante la reducción del radio de uno de los constituyentes de la mezcla. La velocidad de disolución de la sílice, por lo tanto, se acelera mucho, y el sistema cristaliza en la fase Xonotlita, la más estable termodinámicamente.

Después de haber demostrado el impacto del agente de germinación sobre la naturaleza de las fases cristalinas sintetizadas, se observan las muestras resultantes de las formulaciones 1 y 2 al microscopio electrónico de barrido (MEB) (Figura 3 y Figura 4). El interés de utilizar un agente de germinación homogénea para reducir/acelerar las cinéticas de reacción aparece claramente tras la observación de las microestructuras. Sabiendo que las propiedades macroscópicas de un material son el reflejo de la morfología de los cristales que lo constituyen, las propiedades resultantes de las 2 formulaciones ensayadas serán diferentes. Esta es la razón por la que se ha realizado una prueba de dureza Brinell sobre estas dos microestructuras. Parece que la dureza Brinell de la formulación 1 es de 0,04 Hb con una desviación típica de 0,02, mientras que la de la mezcla 2 es de 0,43 con una desviación típica de 0,02. La introducción de sílice coloidal modificando la microestructura dio lugar a la formación de una microestructura homogénea y 10 veces más dura que la misma mezcla que no contiene sílice coloidal.

Demostración del impacto de un agente de germinación heterogéneo sobre la microestructura después de la síntesis hidrotérmica y el secado

Con el fin de demostrar el impacto de la naturaleza de la adición de germinación sobre la forma de los cristales y, por tanto, sobre la microestructura después de la síntesis hidrotérmica (120-160°C, 2-5 bar) y el secado a baja temperatura (<200°C), se han desarrollado seis formulaciones (cf. Tabla 4). Efectivamente, dos parámetros determinan la cristalización: la granulometría de la adición de germinación (mediante el diámetro medio) y la humectabilidad que posee este último frente al sistema en el que se introduce. En cualquier caso, la razón atómica Ca/Si siempre se mantiene y esto en las 6 formulaciones presentadas. Esta razón estequiométrica no debe variar para poder comparar las microestructuras obtenidas. La formulación no forma parte de la invención.

% en masa	Agua	Cal (CaO)	Sílice (SiO ₂)	Agente de germinación
Formulación 3 (Sin agente de germinación)	78%	10,7%	11,3%	0%
Formulación 4 (Zeolita triturada)	78%	10%	10,6%	1,4%

Formulación 5 (Sílice coloidal)	78%	10,7%	10,6%	0,7%
Formulación 6 (Fosfato de calcio)	78%	10%	11,3%	0,7%
Formulación 7 (Magnesio triturado)	78%	10%	10,6%	1,4%
Formulación 8 (Aluminio γ triturado)	78%	10%	10,6%	1,4%

Tabla 4: Composición de las 6 formulaciones

Estas 6 mezclas se amasan durante 40 min a 600 rpm y después se ponen en un autoclave a 150°C durante 24 horas. Después de este ciclo de síntesis hidrotérmica, el agua aún presente en el sistema se elimina en un recinto a presión atmosférica bajo aire seco a 100°C.

- 5 Se han observado las muestras resultantes de las formulaciones 3 a 8 al microscopio electrónico de barrido (MEB). El interés de utilizar un agente de germinación heterogénea aparece claramente tras la observación de las microestructuras, en particular sobre la forma de los cristales (Figura 5).

10 Así, la introducción de núcleos de germinación heterogéneos que modifican la energía libre del sistema permite modificar la forma de los cristales sintetizados. Este fenómeno modifica las microestructuras formadas y proporciona el medio para controlar las propiedades macroscópicas (resistencias térmica y mecánica).

Para verificarlo, se ha realizado una prueba de dureza Brinell sobre cada una de estas 6 muestras. Los resultados se recopilan en la Tabla 5.

	Dureza Brinell	Desviación Típica
Formulación 3 (Sin agente de germinación)	0,23 Hb	0,03
Formulación 4 (Zeolita triturada)	0,43 Hb	0,03
Formulación 5 (Sílice coloidal)	0,54 Hb	0,03
Formulación 6 (Fosfato de calcio)	0,43 Hb	0,03
Formulación 7 (Magnesio triturado)	0,59 Hb	0,02
Formulación 8 (Aluminio γ triturado)	0,36 Hb	0,02

Tabla 5: dureza Brinell para las 6 formulaciones

- 15 En la Tabla 5 se observa que la adición de núcleos de germinación de diferentes naturalezas químicas permite modificar la microestructura a escala nanométrica y mejora, en consecuencia, las propiedades mecánicas. Al hacer esto y en la aplicación dirigida en concreto al llenado de los alvéolos de un ladrillo de terracota por una masa porosa aislante, la mejora de las propiedades mecánicas del contenido puede ser un parámetro importante.

20 En el caso del ensayo sin adición de núcleo de germinación a 150°C/4 bar se constata que las propiedades mecánicas son menos elevadas (dureza Brinell) que las obtenidas para las muestras con núcleo de germinación. Para obtener un resultado similar habría sido necesario aumentar el tiempo de síntesis hidrotérmica en un factor 2.

La invención permite un ajuste fino del proceso de elaboración mediante el control de la nanoestructura de las propiedades macroscópicas constatadas.

REIVINDICACIONES

1. Ladrillo de construcción con estructura alveolar que comprende un material poroso, obteniéndose dicho material poroso por un proceso que comprende las siguientes etapas sucesivas:
- 5 - una etapa a) de síntesis de cal viva, por calcinación a una temperatura superior o igual a 800°C de losetas de piedra caliza de tamaño medio, comprendido entre 1 mm y 15 mm, que tienen una pureza de al menos 90% en peso y una porosidad abierta de superior a 0% a inferior o igual a 25%, para obtener partículas de cal viva;
 - una etapa b) de mezcla de dicha cal viva obtenida en la etapa a), de agua y de sílice, a una razón molar CaO/SiO₂ comprendida entre 0,5 y 3, para obtener una pasta de dichos constituyentes;
 - una etapa c) de introducción de un agente de germinación en la pasta preparada en la etapa b);
 - 10 - una etapa d) de síntesis hidrotérmica por calentamiento de dicha pasta procedente de la etapa c) bajo una presión de vapor de agua saturante comprendida entre 2·10⁵ Pa y 20·10⁵ Pa y a una temperatura comprendida entre 130°C y 200°C durante una duración comprendida entre 15 horas y 30 horas, para obtener una masa cerámica, y
 - una etapa e) de secado de dicha masa cerámica obtenida en la etapa d) a una temperatura comprendida entre 100°C y 400°C durante una duración comprendida entre 5 y 24 horas,
 - 15 estando el agente de germinación seleccionado entre:
 - la cal y/o la sílice en forma nanométrica y de suspensión coloidal o
 - una suspensión coloidal de una de las siguientes fases cristalinas: Girolita, Tobermorita, Xonotlita, Foshagita, Jennita, Afwillita, Hillebrandita, o una mezcla de una o varias de estas fases cristalinas, o
 - 20 - un polvo o una suspensión de óxido de magnesio, de aluminio, de bario, de hierro, de sodio, de titanio o de una zeolita.
2. Ladrillo de construcción según la reivindicación 1, caracterizado por que el proceso de obtención comprende una etapa c1) durante la cual todos o parte de los alvéolos de al menos un ladrillo de construcción con estructura alveolar se rellenan parcial o completamente con dicha pasta preparada en la etapa c), y por que dicho ladrillo de construcción con estructura alveolar que haya experimentado dicha etapa c1), se somete entonces a las etapas d) y e).
- 25 3. Ladrillo de construcción según la reivindicación 2, caracterizado por que dicho ladrillo de construcción se moja previamente con agua antes de la implementación de la etapa c1).
4. Ladrillo de construcción según una de las reivindicaciones 2 o 3, caracterizado por que todos los alvéolos de dicho ladrillo de construcción con estructura alveolar, están rellenos al menos en un 50% de su volumen interno con dicha pasta preparada en la etapa c).
- 30 5. Ladrillo de construcción según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que en la etapa c) se introduce de 0,01 a 10% en masa de un agente de germinación en la pasta preparada en la etapa b), preferiblemente de 1% a 5%.
- 35 6. Ladrillo de construcción según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que dicho ladrillo de construcción con estructura alveolar es un ladrillo de terracota.

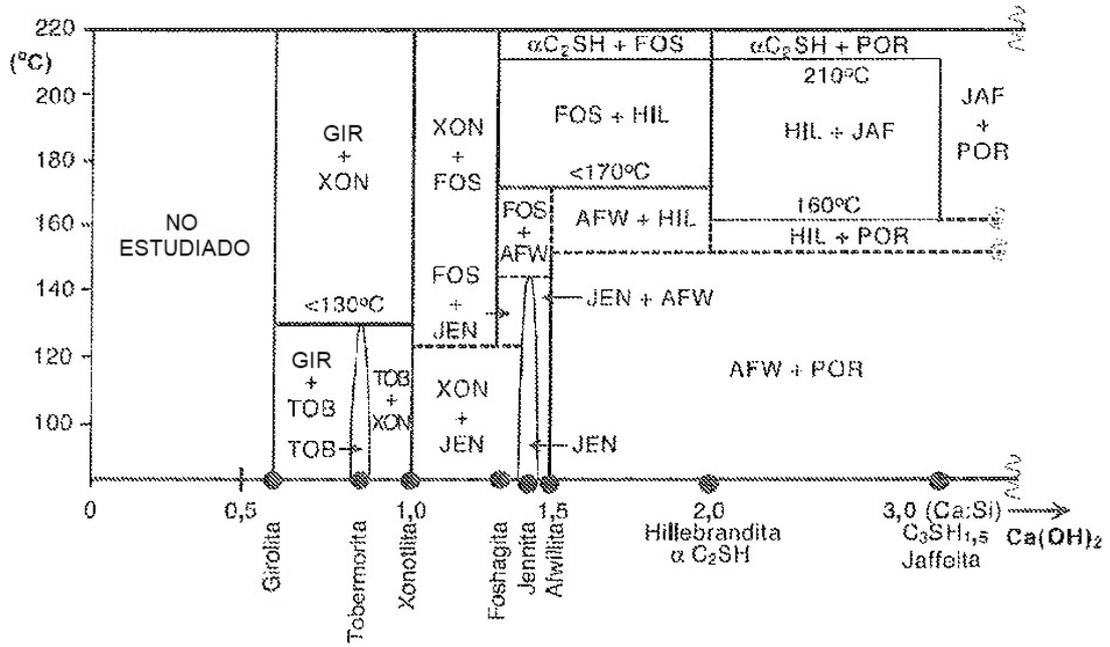


Figura 1

Difractograma sin agente de germinación

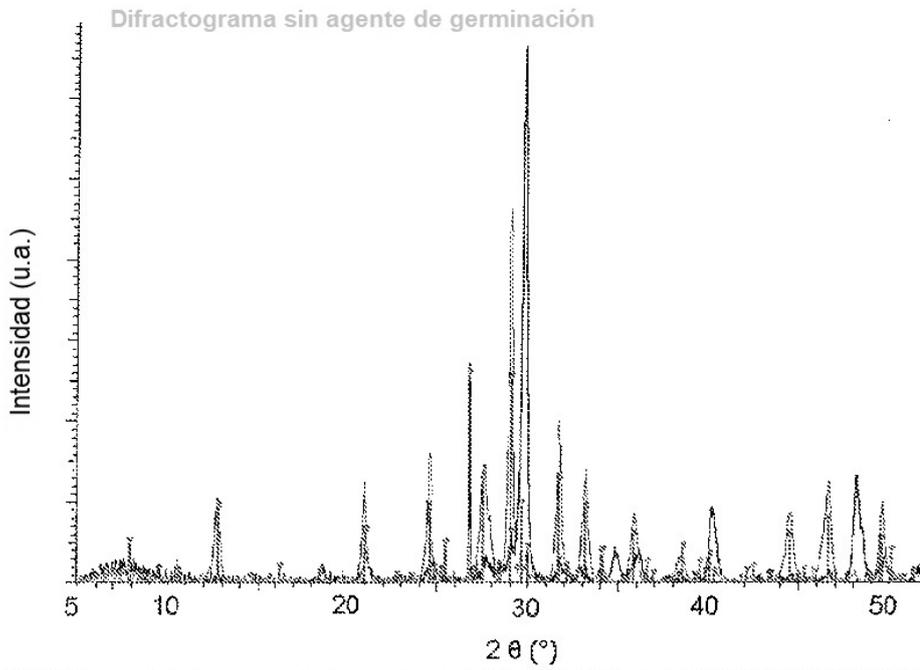


Figura 2

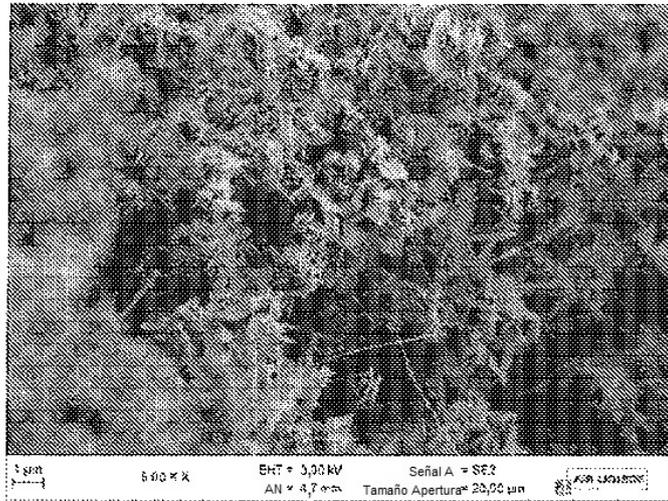


Figura 3

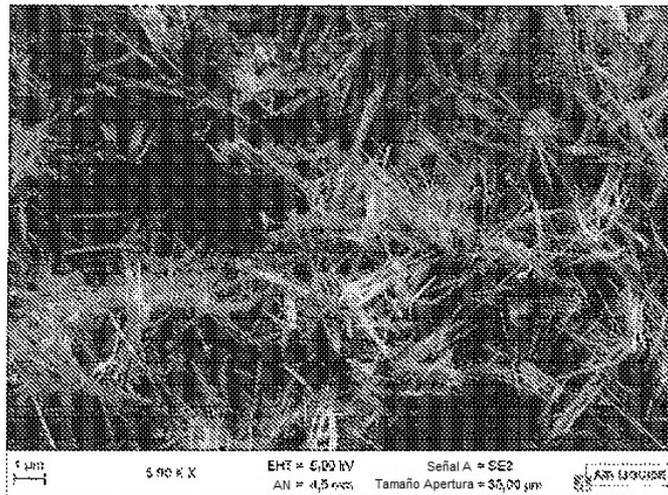


Figura 4

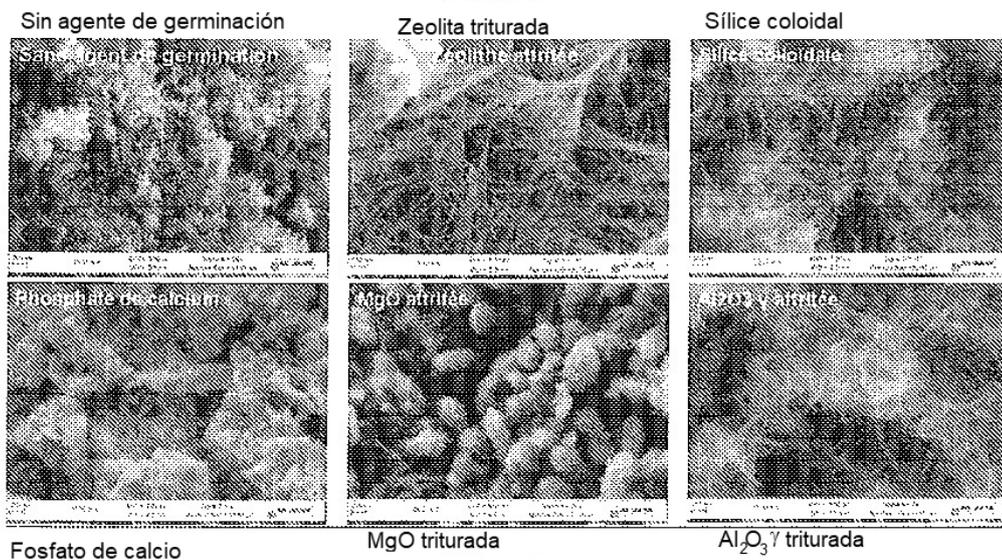


Figura 5